

Análisis térmico de la extracción de Li desde α -espodumeno con NH_4HF_2

Alexander Resentera^a, Gustavo Rosales^a, Marcelo Esquivel^{b,c}, Mario Rodríguez^a,

^aLaboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, Padre Contreras 1300, CP 5500, Mendoza.
r_alex_07@hotmail.com

^bCentro Atómico Bariloche, (CNEA-CONICET), Av. Bustillo km 9.5, C.P.8400, Bariloche, Argentina.
^cUNCo-Bariloche, Quintral 1250, CP 8400, Bariloche, Argentina.

^UUniversidad Nacional del Comahue (UNCo), Quintral 1250, CP 8400, Bariloche, Argentina.
esquivelmre@hotmail.com

Resumen. Este trabajo plantea el análisis térmico del proceso de fluoración de α -espodumeno (α - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) con bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), para la obtención de mezclas de LiF y AlF_3 . El comportamiento térmico de la mezcla α - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{NH}_4\text{HF}_2$ se analizó mediante termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (DTA). Los reactivos y productos se caracterizaron por fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y fotometría de llama (FAES). Los resultados indican que la reacción comienza a los 78°C y se completa a los 133°C , generando LiF , $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6 \cdot \text{F}$, $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, $\text{NH}_{3(g)}$ y H_2O como productos. A temperaturas superiores a 150°C , se elimina el exceso NH_4HF_2 y se descompone $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6 \cdot \text{F}$ en $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Luego, entre 190 y 215°C , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ y $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ comienzan a sublimar y a descomponerse, para dar $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_{6(g)}$ y NH_4AlF_4 , respectivamente. Finalmente, a los 300°C se obtienen como productos principales LiF y AlF_3 .

Palabras Clave: Litio - espodumeno - NH_4HF_2 - fluoración.

1 Introducción

El litio desempeña un importante papel en el desarrollo de dispositivos tecnológicos, de última generación, para la conservación, almacenamiento y transmisión de energía, por lo que es considerado un metal estratégico a nivel mundial [1,2]. Sus principales aplicaciones son la fabricación de baterías ion litio, 43%; cerámicas y vidrios, 28%; grasas lubricantes, 7%; la producción de polímeros, 5%; polvos fundentes, 4%; tratamiento del aire, 3% y en menor medida, 10%, aleaciones de aluminio, síntesis orgánica, productos farmacéuticos, soldadura aeroespacial, entre otras [1-3].

El aumento continuo del consumo de dispositivos electrónicos móviles, la demanda de vehículos híbridos y eléctricos y las políticas públicas de adopción de sistemas de almacenamiento de energía para servicios públicos, han convertido a la “seguridad del suministro de litio” en una de las principales prioridades para las empresas de tecnología [2].

El espodumeno, es el mineral de Li más abundante de la naturaleza y con mayor contenido de éste (6-8,03% Li_2O) [1,3,4]. Se encuentra en la naturaleza en su fase alfa, cuya estructura es muy resistente al ataque de agentes químicos, tanto líquidos como gaseosos. El principal proceso industrial de extracción de litio, desde este mineral, es el proceso de digestión con ácido sulfúrico concentrado. El espodumeno debe ser calcinado a 1100°C , para transformarlo a su fase beta mucho más reactiva y así luego, realizar la digestión ácida a 250°C , obteniendo sulfato de litio. Posteriormente, los productos son sometidos a numerosas etapas de lixiviación y separación para finalmente producir Li_2CO_3 [3]. Esta metodología presenta como principales desventajas, elevado consumo energético para producir el cambio de fase del mineral, múltiples etapas para generar el producto de interés y la formación de residuos ácidos que se acumulan como pasivos ambientales [3,4].

En esta investigación, se realizaron los análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TG-DTA) de las rutas de reacción involucradas en el proceso de fluoración del mineral α -espodumeno con bifluoruro de amonio, para la obtención de LiF/AlF_3 , como productos finales. Los resultados de este trabajo podrían presentar las bases para un desarrollo científico-tecnológico simple para la extracción de Li a partir de diferentes minerales portadores de dicho metal.

2 Materiales y métodos

2.1 Equipamiento

Los reactivos y productos sólidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), empleando un difractómetro PANalytical Empyrean, Cu-K α operado a 40 kV y 30 mA, fluorescencia de rayos X (FRX), en un equipo Shimadzu EDX-8000 y fotometría de llama (FAES), en una unidad Crudo Camaño. Los diferentes análisis térmicos se realizaron por TG-DTA, en un equipo Shimadzu DTG-60 con cápsula de platino y flujo de N_2 a 20 mL/min.

Los ensayos de calcinación se realizaron en un horno con control y programación de temperatura, provisto de un sistema de extracción y trampas para gases (NH_4OH 10% (v/v), H_2SO_4 10% (v/v) y agua destilada), para la adsorción y tratamiento de los gases generados durante el proceso de calcinación. Además, para estos ensayos se emplearon crisoles de aluminio o Teflón® (PTE), según la temperatura de trabajo seleccionada.

2.2 Materiales

El mineral empleado fue α -espodumeno (74-149 μm) proveniente de la Provincia de Catamarca, Argentina, los resultados de análisis de la composición de la muestra (expresado como óxidos), se observa en la Tabla 1. El agente fluorante utilizado fue NH_4HF_2 de grado comercial (pureza $\geq 98\%$, MAG).

Tabla 1. Composición porcentual de la muestra del mineral.

Componente	p/p ($\pm 0.005\%$)
SiO_2	61,228
Al_2O_3	26,179
Li_2O	7,540
SO_3	1,652
Fe_2O_3	1,046
MnO	0,186
K_2O	0,097
CaO	0,057
Otros	0,015

En la Fig. 1 (a) se muestra el difractograma correspondiente al mineral, en donde se observa que las fases presentes son α -espodumeno (PDF 01-075-1091) y cuarzo (PDF 01-078-2315), como ganga. En la Fig. 1 (b), se observa el patrón de difracción correspondiente al agente fluorante, bifluoruro de amonio (PDF 01-071-1965).

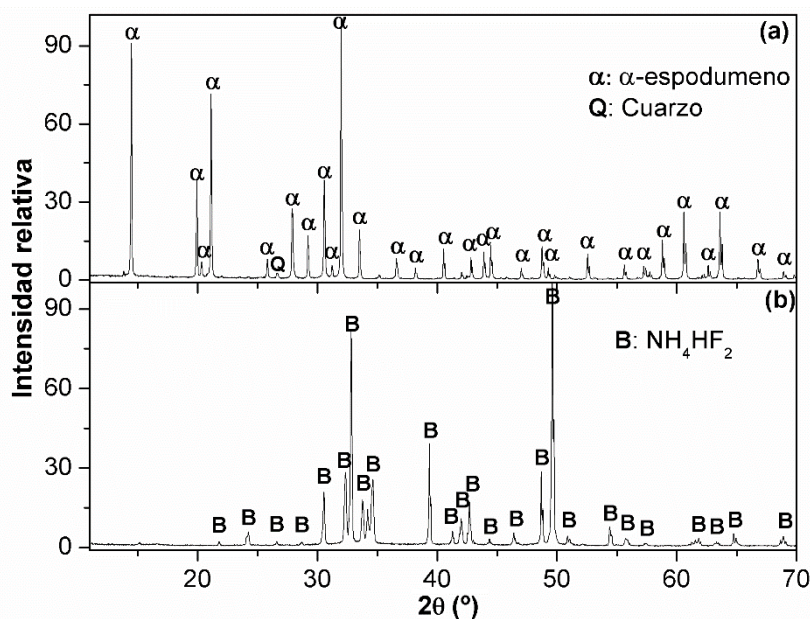


Fig. 1. Difractogramas del mineral α -espodumeno (a) y del agente fluorante, NH_4HF_2 (b).

2.3 Procedimiento

2.3.1 Preparación de mezclas $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{NH}_4\text{HF}_2$

El mineral se mezcló con un exceso de bifluoruro de amonio calculado en función de la cantidad de Si presente en el mineral. La relación molar empleada de $\text{Si}:\text{NH}_4\text{HF}_2$ fue de 2:17,5, respectivamente. A continuación, la muestra se mezcló en un mortero durante 5 minutos y luego, se colocó en un crisol apropiado para su calcinación.

2.3.2 Análisis térmico TG-DTA

El análisis del comportamiento térmico de la mezcla $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{NH}_4\text{HF}_2$ se realizó mediante análisis TG-DTA entre 25-400°C. Para esto, se emplearon en cada ensayo 10 mg de mezcla, aproximadamente. Además, se estudiaron dos velocidades de calentamiento, 1 y 5°C/min.

2.3.3 Ensayos de calcinación

Para las pruebas de calcinación, se vertieron 3 g de mezcla en crisoles apropiados y, luego, se colocaron en un horno a temperatura ambiente. El calentamiento se realizó a una velocidad de 1°C/min y se mantuvo isotérmicamente 1 hora en las temperaturas seleccionadas. Una vez cumplido este periodo, se enfrió el crisol rápidamente a temperatura ambiente para su posterior caracterización.

3 Resultados y discusiones

3.2. Análisis térmico TG-DTA de la fluoración de $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ con NH_4HF_2

En la Fig. 2 se presentan las curvas de TG-DTA de las pruebas de calcinación de la mezcla $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{NH}_4\text{HF}_2$ entre 25 y 400°C a velocidades de calentamiento de 1 y 5°C/min, termogramas (a) y (b), respectivamente.

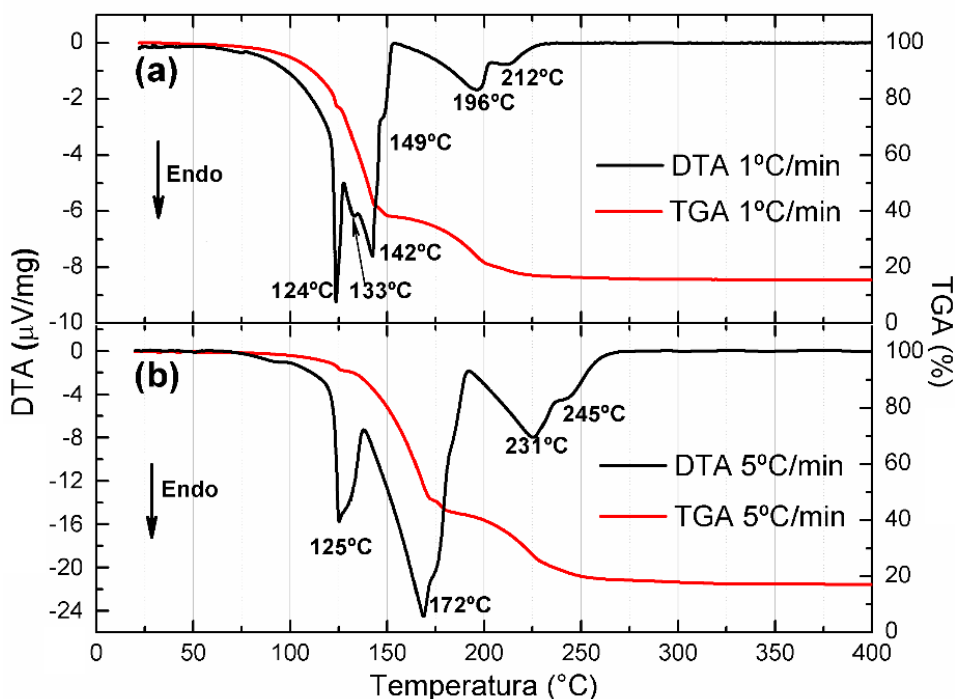


Fig. 2. Análisis TG-DTA de la mezcla α -LiAlSi₂O₆/NH₄HF₂ entre 25-400°C para diferentes velocidades de calentamiento: 1 y 5°C/min, termogramas (a) y (b), respectivamente.

En la Fig. 2 (a), según la curva DTA, se observan 6 etapas endotérmicas aparentes durante el proceso. A los 124°C, se observa un primer pico fino y pronunciado, coincidente con la temperatura de fusión del NH₄HF₂ [5-7]. La pérdida de masa comprendida entre 75 y 124°C fue del 25,03%, donde se ha reportado la interacción entre algunos silicatos y el NH₄HF_{2(s)} para producir (NH₄)₃SiF₆·F_(s) o (NH₄)₂SiF_{6(s)} y NH_{3(g)} [8,9]. El mínimo del segundo evento se aprecia a los 133°C, solapado entre el evento anterior y el posterior; este pico no ha sido descrito en la bibliografía consultada y podría deberse a la reacción de fluoración del mineral. El tercer evento en la curva DTA posee un mínimo a los 142°C y podría corresponderse con la descomposición del NH₄HF₂ que no reacciona [6,7]. Entre 124 y 153°C, se observa un cambio en la pendiente de la curva TGA que indica un aumento en la velocidad pérdida de masa hasta alcanzar un 39,25%; esto podría deberse a la eliminación de HF_(g), NH_{3(g)} y H₂O_(g) generados a partir de la reacción entre α -espodumeno y NH₄HF₂ en estado líquido, y/o a la descomposición del exceso de agente fluorante, de acuerdo al balance de masa realizado [7,10,11]. El cuarto pico, se observa como un hombro a la derecha del pico anterior, aproximadamente a los 149°C y podría corresponderse con la descomposición del complejo (NH₄)₃SiF₆·F_(s). El siguiente evento, comienza a los 152°C con un mínimo a los 196°C, mientras que el mínimo del sexto pico se observa a los 212°C, solapado parcialmente con el pico anterior. Las pérdidas de masa coincidentes con estos eventos, se evidencia en los rangos de temperatura comprendidos entre 153 y 203°C y, 203 y 400°C, del 17,30 y 6,13 %, respectivamente. Estos acontecimientos podrían corresponderse con la sublimación del (NH₄)₂SiF₆ y la descomposición en etapas del (NH₄)₃AlF₆, aunque estos ocurren a temperaturas considerablemente menores a las reportadas en la bibliografía [12,13].

Las curvas TG-DTA correspondiente a la Fig. 2 (b), a 5°C/min, indicarían que el proceso ocurre cuatro eventos endotérmicos (picos anchos y pronunciados) con máximos a 125, 172, 231°C y un hombro a 245°C. Como puede apreciarse entre las Fig. 2 (a) y (b), al aumentar la velocidad de calentamiento el sistema se aleja del equilibrio y las curvas de TG-DTA se ven afectadas, los eventos endotérmicos, posteriores a la fusión del bifluoruro de amonio, comienzan a solaparse e incluso algunas de estas reacciones ocurren a temperaturas mayores. Estos fenómenos estarían asociados a la disminución del tiempo de contacto entre el mineral y el agente fluorante por unidad de temperatura. El estudio a bajas velocidades de calentamiento permite diferenciar con mayor claridad las diferentes vías a través de las cuales se produce el proceso de fluoración, ya que se acerca a condiciones termodinámicas de equilibrio.

3.1 Caracterización y análisis de los productos de fluoración

Con el fin de investigar los productos de las reacciones implicadas en el proceso de fluoración, se llevó a cabo un análisis DRX de los productos de calcinación. Para ello, se seleccionaron las temperaturas anteriores y posteriores a cada uno de los eventos observados en la curva DTA de la Fig. 2 (a), identificando los cambios generados en los productos, para luego proponer las reacciones involucradas en la fluoración del mineral. Los resultados obtenidos se presentan en Fig. 3.

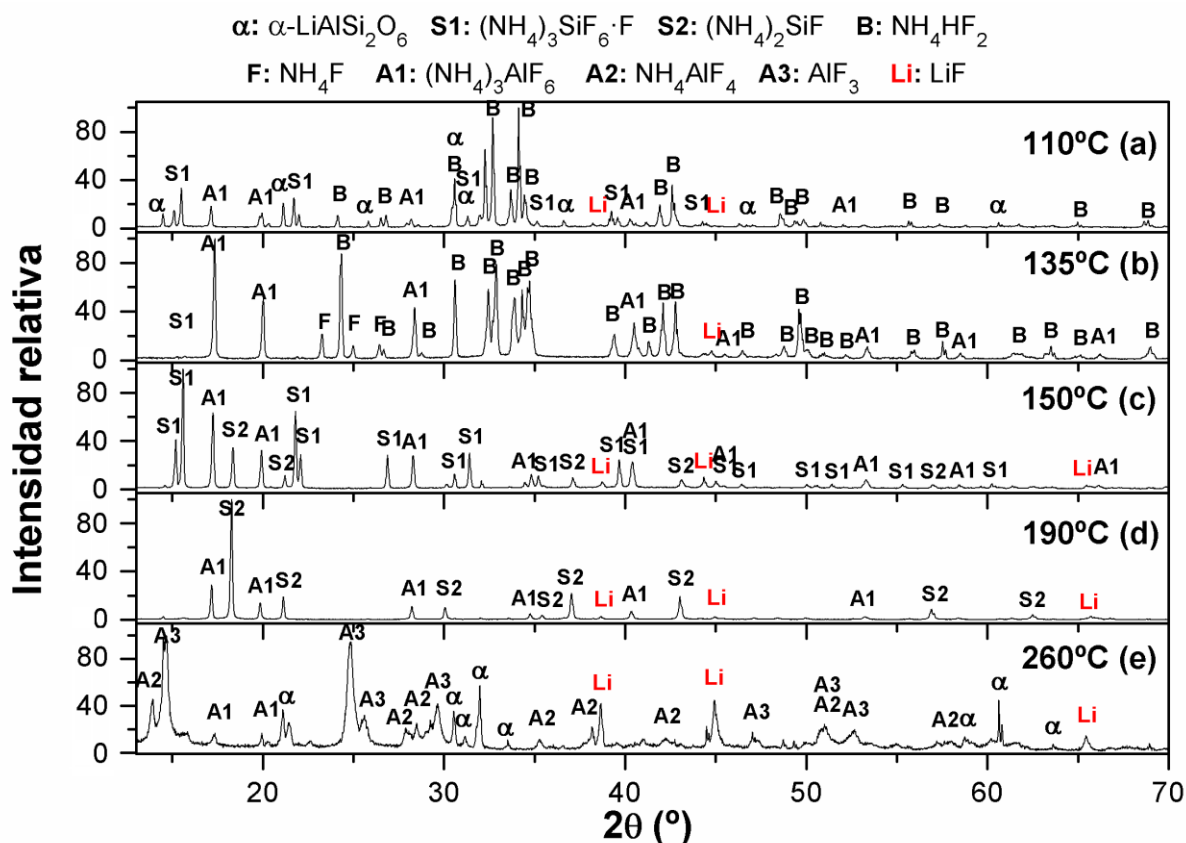
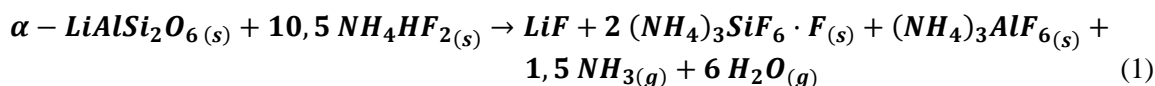


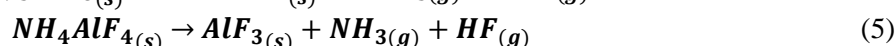
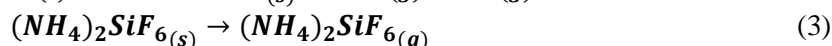
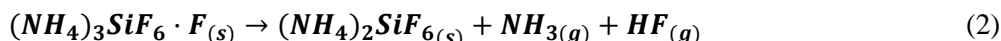
Fig. 3. DRX de α -espodumeno y de las mezclas calcinadas a: 110 (b), 135 (c), 160 (d), 190°C (e) y 260°C (f).

En el difractograma de la Fig. 3 (a), se aprecia una disminución pronunciada en la intensidad relativa de los picos de difracción correspondientes al α -espodumeno (PDF 01-075-1091) y a la presencia de tres fases nuevas: (NH₄)₃SiF₆·F (PDF 01-074-0944), (NH₄)₃AlF₆ (PDF 01-076-0117) y LiF (PDF 01-078-1217). Teniendo en cuenta la información de la curva DTA, esto indicaría que la reacción comienza a producirse a partir de los 78°C, en donde el bifluoruro de amonio se encuentra en estado sólido, dando lugar a la siguiente reacción [8,10]:



En la Figura 3 (b) (a 135°C), temperatura superior al punto de fusión del NH₄HF₂, muestra la presencia de los compuestos (NH₄)₃SiF₆·F, (NH₄)₃AlF₆, LiF, NH₄HF₂ y NH₄F (PDF 01-071-2107). La ausencia de la fase α -espodumeno podría indicar que la reacción se ha completado en estas condiciones. En la Fig. 3 (c), se observa la aparición de (NH₄)₂SiF₆ indicando que a 149°C se produce la descomposición del (NH₄)₃SiF₆·F, de acuerdo a la reacción (2), además, de la descomposición del NH₄HF₂ sin reaccionar. El difractograma de los productos de la mezcla calcinada a 190°C se presenta en la Fig. 3 (d), donde se observa una disminución de las intensidades relativas en las líneas de difracción del compuesto (NH₄)₃SiF₆, lo que estaría asociado a la sublimación de dicho compuesto (reacción 3). Por otro lado, se detectó la formación de NH₄AlF₄ (PDF 01-083-2416) (reacción (4)) por

descomposición del $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. Finalmente, en la Fig. 3 (e), pueden observarse las fases $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$, AlF_3 (PDF 01-084-1672), LiF y $\text{AlF}_{1.5}\text{H}_{2.25}\text{O}_{1.875}$ y, la disminución de la intensidad relativa de las líneas de difracción de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, NH_4AlF_4 . La presencia de estos últimos tres compuestos se debe a que el tiempo de calcinación no fue suficiente para completar las reacciones de sublimación y/o descomposición correspondientes. Al disminuir las intensidades de los compuestos más cristalinos, por ejemplo, la del hexafluorosilicato de amonio, puede evidenciarse espodumeno sin reaccionar. Según la curva TG-DTA, la reacción de formación de AlF_3 comenzaría a los 260°C , aproximadamente, de acuerdo la reacción (5).



4 Conclusiones

Las reacciones implicadas en la fluoración del $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ con NH_4HF_2 se investigaron mediante TG-DTA y análisis DRX. Los resultados obtenidos indican que la reacción de fluoración del mineral podría comenzar a los 78°C , aproximadamente, y aumenta considerablemente alrededor de los 124°C con la fusión del NH_4HF_2 . Los productos obtenidos son LiF , $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6 \cdot \text{F}$, $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, $\text{NH}_3_{(g)}$ y H_2O . Al aumentar la temperatura por encima de los 150°C , se elimina el NH_4HF_2 no reaccionado y el $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6 \cdot \text{F}$ comienza a transformarse en $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Finalmente, entre los 190 y 250°C , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ y $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ comienzan a sublimar y a descomponerse, respectivamente. Los productos finales de la calcinación de la mezcla $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{NH}_4\text{HF}_2$ son principalmente LiF y AlF_3 (300°C), por lo que este proceso podría tener importantes implicancias tecnológicas en la extracción de Li desde minerales.

Además, es importante destacar que la descomposición del NH_4HF_2 y la reacción entre éste y el espodumeno, son dos eventos competitivos en un rango acotado de temperaturas. Por ello, para aumentar la conversión de mineral es preponderante realizar una isoterma en el calentamiento entre los 125 y los 133°C , que permita aumentar la interacción entre el mineral y el bifluoruro de amonio en estado líquido, y minimizar la descomposición del agente fluorante.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la SIIP-UNCuyo y a la UNCo PI B202-2017 por el aporte financiero a este trabajo de investigación.

Referencias

- [1] Choubey P.K., Kim M.S., Srivastava R.R., Lee J.C, Lee J.Y. (2016). Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources, Miner. Eng. 89 (119–137). doi:10.1016/j.mineng.2016.01.010.
- [2] Jaskula B.W. (2018). 2016 Minerals Yearbook: lithium [advance release] U.S., recuperado de: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/myb1-2016-lithi.pdf>.
- [3] Habashi F. (1997). Handbook of Extractive Metallurgy, volumen. 4, Alemania: Wiley VCH.
- [4] Rosales G.D., Ruiz M. C., Rodriguez M.H. (2014). Novel process for the extraction of lithium from β -spodumene by leaching with HF, Hydrometallurgy 147–148 (1–6). doi:10.1016/j.hydromet.2014.04.009.
- [5] Carling R.W., Westrum E.F. (1976). Thermodynamics of the monohydrogen difluorides V. Melting thermodynamics of NH_4HF_2 , J. Chem. Thermodyn. 8 (269–276). doi:10.1016/0021-9614(76)90105-1.
- [6] White A.J.C., Pistorius C.W. (1972). Melting curve and high-pressure polymorphism of NH_4HF_2 , J. Solid State Chem. 4 (195–198). doi:10.1016/0022-4596(72)90105-3.

- [7] Mukherjee A., Awasthi A., Mishra S., Krishnamurthy N. (2011). Studies on fluorination of Y_2O_3 by NH_4HF_2 , *Thermochim. Acta.* 520 (145–152). doi:10.1016/j.tca.2011.03.032.
- [8] Demyanova L.P., Rimkevich V.S., Buynovskiy A.S. (2011) Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method, *J. Fluor. Chem.* 132 (1067–1071). doi:10.1016/j.jfluchem.2011.06.003.
- [9] Rehim A.M.A. (1992). Thermal study of synthesis of cryptohalite, *J. Therm. Anal.* 38 (475–486). doi:10.1007/BF01915512.
- [10] Thorat D.D., Tripathi B.M., Sathiyamoorthy D. (2011). Extraction of beryllium from Indian beryl by ammonium hydrofluoride, *Hydrometallurgy* 109 (18–22). doi:10.1016/j.hydromet.2011.05.003.
- [11] House J.E., Rippon C.S. (1981). A TG study of the decomposition of ammonium fluoride and ammonium bifluoride, *Thermochim. Acta.* 47 (213–216). doi:10.1016/0040-6031(81)85108-8.
- [12] Shinn D.B., Crocket D.S., Haendler H.M. (1966). The Thermal Decomposition of Ammonium Hexafluoroferrate(III) and Ammonium Hexafluoroaluminate. A New Crystalline Form of Aluminum Fluoride, *Inorg. Chem.* 5 (1927–1933). doi:10.1021/ic50045a020.
- [13] Hu X.W., Li L., Gao B.L., Shi Z.N., Li H., Liu J.J. Wang Z.W. (2011). Thermal decomposition of ammonium hexafluoroaluminate and preparation of aluminum fluoride, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 21 (2087–2092). doi:10.1016/S1003-6326(11)60977-1